

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshiya MATSUBARA, et al.

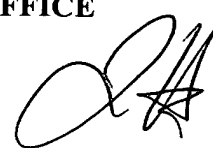
SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: Herewith

FOR: HOLLOW GLASS MICROSPHERES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

GAU:

EXAMINER:



JC971 U.S. PTO
09/867462
05/31/01

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

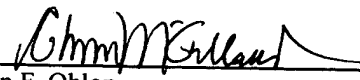
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-163352	May 31, 2000
Japan	2000-208295	July 10, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

AB-312
1/2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 5月31日

出願番号
Application Number:

特願2000-163352

出願人
Applicant(s):

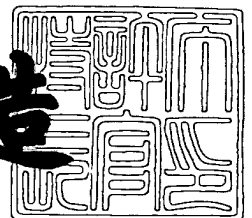
旭硝子株式会社

JC971 U.S. PTO
09/867462
05/31/01

2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3039481

【書類名】 特許願

【整理番号】 20000286

【提出日】 平成12年 5月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 19/08

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 松原 俊哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 田中 正治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 日下 良

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 山田 兼士

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 中尾 泰昌

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代表者】 石津 進也

【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微小中空ガラス球状体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

体積基準の平均粒子径が $15 \mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以下、平均粒子密度が $0.1 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ であり、かつ、質量%で、ガラス組成が本質的に次の成分からなる微小中空ガラス球状体。

SiO_2	50.0 ~ 90.0 %、
Al_2O_3	10.0 ~ 50.0 %、
B_2O_3	0 ~ 12.0 %、
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	0 ~ 1.0 %、
CaO	0 ~ 10.0 %、
MgO	0 ~ 10.0 %、
$\text{BaO} + \text{SrO}$	0 ~ 30.0 %。

【請求項 2】

発泡成分を含有するガラス調合原料に可燃性液体を添加し、湿式粉碎して平均粒子径 $3.0 \mu\text{m}$ 以下のガラス調合原料のスラリーを調製し、該スラリーを調合原料の含有された液滴とし、ついでこれを加熱して中空球状体とすることを特徴とする請求項 1 記載の微小中空ガラス球状体の製造方法。

【請求項 3】

ガラス調合原料に、加熱することにより水蒸気、炭酸ガス、硫黄酸化物ガスまたは窒素酸化物ガスを発生する物質を添加することを特徴とする請求項 2 記載の微小中空ガラス球状体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ金属を含有しないまたはほとんど含有しないガラス組成からなる、微小中空アルミノシリケートガラス球状体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

微小中空ガラス球状体は、一般にガラスマイクロバルーン（中空体）と呼ばれ、従来の充填材に比較して比重が軽く、耐熱性、断熱性、耐圧性、耐衝撃性を有し、寸法安定性、成形性などの物性改良効果がある。このため、例えば軽量化用途としては、自動車や携帯電子機器や家庭電化製品などのモールディングコンパウンド等の樹脂成形部品、パテやシーリング材、船舶用浮力材、合成木材、強化セメント外壁材、軽量外壁材、人工大理石等に用いられている。また、中空粒子という形態に起因して低誘電率化効果を有し、多層プリント基板や電線被覆材等低誘電率化ニーズがある分野での利用が期待される材料である。

【0003】

このように、微小中空ガラス球状体は広い用途を有するが、それに伴い、近年、より優れた微小中空ガラス球状体が強く要求されてきている。

微小中空ガラス球状体およびその製造方法としては、すでに種々の提案がなされている。

【0004】

例えば、特開昭58-156551には、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Na_2SO_4 などの原料を1000℃以上の高温で熔融して硫黄成分を多含するガラスを形成させ、ついで、そのガラスを乾式粉碎後、分級して得られたガラス微粉末を火炎中に分散、滞留させることにより、硫黄成分を発泡剤成分として発泡させ、ホウケイ酸塩系ガラス微小中空球状体を形成する方法が記載されている。この方法により得られる中空ガラス球状体の物性としては、粒子密度は 0.50 g/cm^3 以下の水準であるが、平均粒子径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度と大きな球体であることが示されている。

【0005】

また、特公平4-37017には、シリカゲルにガラス形成成分および発泡剤成分を担持させた微粉末を炉中で焼成して、微小中空ガラス球状体を得る方法が記載されている。この方法により得られる中空ガラス球状体の物性としては、粒子密度は 0.3 g/cm^3 程度であり、またその平均粒子径は $70\text{ }\mu\text{m}$ 程度であ

ることが示されている。

【0006】

しかし、このような製法で得られる中空ガラス球状体においては、軽量化効果や断熱効果等を付与するに十分な中空度は得られるものの、平均粒子径としては $50\mu\text{m}$ 前後以上であり、また最大粒子径として $100\mu\text{m}$ を超える粒子も含まれ、表面の平滑性を要求される用途や低誘電率化用途などを含めて複合材料の厚さを規制される用途に対しては使用できなかった。

【0007】

また、一般的に粒径分布が広くなると各粒子の粒子密度にも分布が生じやすく、相対的に粒子密度が低い大粒子においてはその粒子強度が弱いため、例えば熱可塑性樹脂用フィラー用途などにおいては、混練などの加工工程で過大な応力を生じて破砕しやすく、使用目的に対して十分な軽量化効果や断熱効果および低誘電率化効果等が得られなかった。

【0008】

これらの問題を解決するものとして、本発明者らは先に、微小径、低密度、高真球度、かつ高強度である耐熱性の高いアルミノシリケート組成の中空ガラス球状体を開発した。これは、期待されるに十分な性能を有しているものであり、さらに用途開発が進められたところ、一部の用途、すなわち樹脂に配合した場合に樹脂によっては接着が不十分になることが分かった。

【0009】

本発明者らは、このような問題を解決すべくさらに研究を進めた結果、中空ガラス球状体のガラス成分中には、一般に Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O に代表されるアルカリ金属酸化物がガラスの網目修飾成分として含有されており、アルカリ成分が多くなると化学的耐久性に支障をきたし、アルカリ成分の一部が溶出して、樹脂に配合した場合、マトリックス樹脂との接着性を損なったり、電気絶縁抵抗性を悪化させる原因になっていることを見出し、その対応策としてガラス球状体の表面にアルカリ成分の溶出を抑えるために保護膜を形成することを提案した。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を解消し、微小径かつ低密度で、化学的耐久性に優れるとともに樹脂との接着性もよく、表面の平滑性を要求される用途や低誘電率化用途などを含めて複合材料の厚さを規制される用途に対しても極めて好適に使用でき、使用目的に応じた十分な軽量化効果や断熱効果および低誘電率化効果等が得られる微小中空ガラス球状体とその効率的な製造方法の提供を目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、体積基準の平均粒子径が $15\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下、平均粒子密度が $0.1\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ であり、かつ、質量%で、ガラス組成が本質的に次の成分からなる微小中空ガラス球状体を提供する。

SiO_2	50.0～90.0%
Al_2O_3	10.0～50.0%、
B_2O_3	0～12.0%、
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$	0～1.0%、
CaO	0～10.0%、
MgO	0～10.0%、
$\text{BaO}+\text{SrO}$	0～30.0%。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、発泡成分を含有するガラス調合原料に可燃性液体を添加し、湿式粉碎して平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 以下のガラス調合原料のスラリーを調製し、該スラリーを調合原料の含有された液滴とし、次いでこれを加熱して中空球状体とする上記の微小中空ガラス球状体の製造方法を提供する。

また、ガラス調合原料に、加熱することにより水蒸気、炭酸ガス、硫黄酸化物ガスまたは窒素酸化物ガスを発生する物質を添加する上記の製造方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

本発明の微小中空ガラス球状体は、このように、粒子としては微小径かつ低密度のものである。

まず、粒子径としては、体積基準の平均粒子径として $15\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径として $30\mu\text{m}$ 以下である。

【0014】

平均粒子径が $15\mu\text{m}$ を超えたり、または最大粒子径が $30\mu\text{m}$ を超えると、車の外装板用 SMC や塗料用 フィラー として使用した際に表面の平滑性が損なわれ、外観の悪化や凹凸部を起点とした劣化の原因となる可能性が高いので、望ましくない。また多層基板用の層間絶縁層材料やレジスト材料用フィラーとして使用した際には、所定の層厚中に収まりきれなくなり、導通部の短絡等種々不具合を招く可能性が高くなる。

【0015】

なお、望ましい平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下、望ましい最大粒子径は $20\mu\text{m}$ 以下である。本発明において、体積基準の平均粒子径および最大粒子径は、レーザー散乱式粒度測定装置で測定することができる。

【0016】

つぎに、粒子密度としては、平均粒子密度として $0.1\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ である。粒子密度が $0.1\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ であれば低誘電率化効果や軽量化効果および断熱効果等を付与するに十分な中空度を有し、かつ表面の高平滑性を要求される用途や複合材料の厚さが規制される用途に対しても極めて好適である。なお、望ましい平均粒子密度としては、 $0.1\sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$ である。本発明において、平均粒子密度は、乾式自動密度計で測定することができる。

【0017】

本発明の微小中空ガラス球状体は、さらに粒子強度についても十分な強度を有しているものであり、具体的には、静水圧による体積基準での 10% 体積減少時の破壊強度は、粒子密度 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ で 50MPa 以上の水準にあり、例えば熱可塑性樹脂用フィラーとして使用する際のコンパウンド製造時および射出成形時に破砕しない十分な強度を有する。

【0018】

また、本発明の中空体は、実質的に真球状で単一の発泡球より形成され、走査型電子顕微鏡写真の目視による観察では、表面性状は平滑であり、破孔したもの

はほとんど認められずに得られる。

【0019】

また、本発明の微小中空ガラス球状体は、そのガラス組成としては本質的にアルミノシリケートガラスからなるものである。すなわち、質量%（以下、同じ）で、 SiO_2 が50.0～90.0%、 Al_2O_3 が10.0～50.0%、 B_2O_3 が0～12.0%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ が0～1.0%、 CaO が0～10.0%、 MgO が0～10.0%、 $\text{BaO}+\text{SrO}$ が0～30.0%からなる。

【0020】

ここで、それぞれの成分の制限理由は、つぎのとおりである。 SiO_2 は50.0%に満たないとガラスの耐久性が悪化する可能性が高く、一方90%を超えるとガラスの粘性が高く、発泡時に高い熱量が必要となるので好ましくない。 Al_2O_3 は10.0%に満たないとガラスの化学的耐久性が悪化しやすくなるので好ましくなく、一方50.0%以上となると、ガラスの熔融性が低下することになるので好ましくない。なお、 Al_2O_3 と SiO_2 の望ましい割合は、 Al_2O_3 10～25%に対し、 SiO_2 50～75%である。

【0021】

B_2O_3 は12.0%を超えると化学的耐久性が低下しやすくなるので好ましくない。より好ましくは0～10.0%である。 CaO は10.0%を超えるとガラスの失透を招く可能性があるので好ましくない。より好ましくは2.0～8.0%である。 MgO は10.0%を超えるとガラスの失透を招く可能性があるので好ましくない。より好ましくは2.0～8.0%である。また、 BaO および SrO は CaO や MgO と同様の機能を有し、 $\text{BaO}+\text{SrO}$ は30.0%を超えるとガラスの失透を招く可能性が高くなるので好ましくない。より好ましくは5.0～25.0%である。

【0022】

アルカリ金属酸化物については、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ の含量として0～1.0%とすることが必要で、より好ましくは0～0.5%である。 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ の含量はこれらが数%という少量であっても、アルカリ溶出が発

生し、電気絶縁性の低下やマトリックス樹脂との接着性の低下など、樹脂によっては種々不具合を発生させるので、1.0%以下に制限し、これを厳密に抑制することが必要である。このように、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含量を極めて少量に制限することにより、中空ガラス球状体を何等の表面処理を必要とすることなく、そのまま使用に供することができる。

【0023】

上記した成分以外の成分については、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 などは特に制限されないが、耐熱性や強度維持などの観点からはやはり可及的に少量にとどめておくのが好ましく、一般的には2.0%以下とするのがよい。

【0024】

このような本発明による微小中空ガラス球状体は次のような用途に有用である。すなわち、多層プリント基板の層間絶縁層材料やレジスト材料用等のフィラーとして使用した場合に、低誘電率化および低誘電正接化効果により優れた高周波特性を有し、電気絶縁性も高くすることが可能であり、複合材料の厚さを規制される用途に対しても、幅広く使用できる。特に、樹脂との接着に支障がないため、樹脂のフィラーとして使用した場合に、極めて平滑で接着性の良好な樹脂の成形体の表面が得られるとともに、十分な粒子強度を有し加工工程で破碎しにくいため、所望の軽量化効果およびまたは断熱効果を得ることができる。

【0025】

また、本発明の微小中空ガラス球状体の用途は、上記用途に限定されず、セメント、モルタル、合成木材、アルミニウムやマグネシウムなどの低融点の金属や合金および塗料等の軽量化フィラー、建材やラテックスの断熱軽量化フィラー、爆薬の増感用フィラー、電気絶縁層フィラー、防音フィラー、化粧品フィラー、濾過材、ブラストメディアおよびスパーサー等さまざまな分野、用途に極めて好適に使用できる。また、 $20\mu\text{m}$ 以上の大きな中空ガラス球状体と混合使用すれば、大粒子間の間隙を本微小中空ガラス球状体が埋めることができ、より高い低誘電率化効果、軽量化効果、断熱効果等を得ることができる。

【0026】

なお、微小中空ガラス球状体を樹脂の充填材として使用する場合は樹脂として

は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、キシレン樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂、ABS樹脂、フッ素樹脂が例示される。

【0027】

つぎに、本発明の製造方法について説明する。まず、本発明におけるガラス調合原料は、加熱によりガラス化されるものであり、所望のガラス組成をもたらす種々の原料が使用でき、またラス調合原料には発泡成分が含有される。発泡成分はガラス調合原料が加熱によりガラス化され球状になる際にガスを発生して、ガラス化した熔融ガラスを中空体にする作用を有する。

発泡成分としては、加熱することにより水蒸気、炭酸ガス、硫黄酸化物ガスまたは窒素酸化物ガスを発生する物質を1種以上含有するものが好ましい。

【0028】

これらの原料を、所定の組成を発現するように調合し、基本的には、これらの原料を、アルコール、灯油、軽油、重油等の可燃性液体中で湿式粉碎することにより平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 以下、特に $2.0\mu\text{m}$ 以下の原料粉を含有したスラリーを調製し、該スラリーを、噴霧する方法などにより原料の含有された微細な液滴とし、ついでこの液滴を加熱することによりガラス化するとともに微小中空ガラス球状体とする。

【0029】

本発明の製造方法を以下さらに詳しく説明する。ガラス調合原料としては合成により得られる各種の酸化物、塩などの化合物および天然のゼオライトや火山ガラス質堆積物が例示される。発泡成分として、水蒸気を発生する物質としては、所謂強熱減量を有するシリカゲル、合成または天然のゼオライト、ホウ酸、およびシラス、黒曜石、真珠岩、松脂岩などの火山ガラス質堆積物が例示される。

【0030】

炭酸ガス、硫黄酸化物ガスまたは窒素酸化物ガスを発生する物質としては、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_4 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

、 BaSO_4 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrSO_4 、 SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩や、ケイ素の炭化物や窒化物、アルミニウムの炭化物や窒化物等の加熱により、炭酸ガス、硫黄酸化物、窒素酸化物などのガス成分を発生させる無機物が好ましく例示される。結水等の水和物を有し加熱により水蒸気を発生する物質も適用できる。

【 0 0 3 1 】

これらの加熱によりガスを発生する発泡成分としては、求める微小中空ガラス球状体の特性や機能に応じて選択でき、例えば、多層基板用の層間絶縁層材料やレジスト材料用フイラー等の電子部材用途に使用する場合においては、微小中空ガラス球状体が破碎し内包ガスが放出されたとしても腐食等に関する影響が小さい、水蒸気およびまたは炭酸ガスを発生する物質が好ましい。

【 0 0 3 2 】

原料の湿式粉碎には、湿式粉碎に使用する液体として、可燃性液体が後に噴霧し燃焼するに際して、好適である。なかでも、スラリーの液体と同じ物質を使用すると作業工程が簡略化されるので好ましい。可燃性液体としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類やエーテル類や灯油、軽油、重油等が例示される。可燃性液体は、これらの混合物であってもよく、さらに他の液体、例えば水が含まれていてもよい。

【 0 0 3 3 】

またスラリーの分散および分散安定化のために、分散剤、分散安定剤を添加してもよい。分散剤としてはノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、高分子系界面活性剤等を用いることができる。なかでも高分子アニオン系界面活性剤が好ましく、例えばアクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体であって $5 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 程度の大きな酸価を有する酸含有オリゴマー等が好ましい。このような高分子アニオン系界面活性剤はスラリーの分散および分散状態の安定化に寄与する外に、スラリーの粘度を低く抑制することができて好都合である。

【 0 0 3 4 】

湿式粉碎工程における液体中の調合原料粉末の濃度は、噴霧時に必要とされる

スラリー中のガラス調合原料の濃度と同一になるように液体の量を調整しておく
と作業工程が簡略化されるので好ましい。

【 0 0 3 5 】

使用する湿式粉碎機は、粉碎速度や到達粒径よりビーズミルに代表される媒体
攪拌型ミルが好ましいが、ボールミル、臼、超音波解砕機、高圧流体スタティッ
クミキサーなどの湿式粉碎機でもよい。粉碎機材質よりのコンタミネーションは
、その組成と混入量によっては微小中空ガラス球状体の収率や強度の低下を招く
ため、接液部の材質としては、アルミナ、ジルコニア、アルミナとジルコニア複
合セラミックスから選定することが望ましい。また、原料と類似の組成を有する
材料であってもよい。

【 0 0 3 6 】

湿式粉碎後のガラス調合原料の平均粒子径（体積基準）は、 $3.0\mu\text{m}$ を超え
ると、特に複数の原料や、分級またはフローテーションにより除去されたりサイ
クル品が調合された場合に、目的とする均一な組成の微小中空ガラス球状体を得
にくい。湿式粉碎後のガラス調合原料の平均粒子径は $0.01\sim 2.0\mu\text{m}$ の範
囲がより好ましい。

【 0 0 3 7 】

湿式粉碎されたガラス調合原料中に粒子径の大きいものが含有される場合には
、湿式状態で分級し所定の粒子径のものを選別し使用することもできる。平均粒
子径で $0.01\mu\text{m}$ 以下に粉碎しても、スラリーの濃度と粘度とを調整すればそ
の後の操作に支障はないが、粉碎のための設備や消費電力が過大となり、工業的
に大量生産するには好ましくない。

【 0 0 3 8 】

こうして得られたガラス調合原料がスラリーとしての所定濃度になっていない
場合は不足分の液体を添加してガラス調合原料が所定濃度になるように調整する
。スラリー中の調合原料の濃度は、低すぎると生産性が低下し、高すぎるとスラ
リーの粘度が上昇して取り扱いが不便になるとともに、凝集が生じて粒径の大き
い中空ガラス球状体になる。スラリー中のガラス調合原料の濃度は $5\sim 50$ 質量
%、特には $10\sim 40$ 質量%の範囲が好ましい。

【 0 0 3 9 】

ついで、このスラリーを液滴にする。この液滴にはガラス調合原料が含有される。液滴の生成方法としては、加圧噴霧により液滴化する方法、超音波により液滴化する方法、遠心力により液滴化する方法、静電気により液滴化する方法、が例示されるが、生産性の点で加圧噴霧により液滴化する方法が好ましい。加圧噴霧により液滴化する方法には下記の二方法が例示される。

【 0 0 4 0 】

液滴の第 1 の生成方法としては、二流体ノズルを使用しそのガス圧力が 0. 1 ~ 2 MP a で液滴とする方法である。この際、ガス圧力が 0. 1 MP a 未満であると噴射ガスによる微細液滴化の作用が十分発揮されず、微小中空ガラス球状体の粒子径が大きくなりすぎ、目的とする粒子径のものが得られにくくなる。一方、ガス圧力が 2 MP a を超えると、燃焼が不安定となり失火しやすくなったり、加圧のための設備や動力が過大となったりするために、工業的に実施するには不都合となる。

【 0 0 4 1 】

こうしたガスとしては、空気、窒素、酸素、二酸化炭素等がいずれも好適に使用されるが、燃焼温度の制御や表面の平滑性が良好な微小中空ガラス球状体を得る観点から、酸素濃度は 3 0 容量 % 以下であることが好ましい。これは、噴霧造粒過程においてスラリーの液滴化が完了する以前の燃焼を抑制し、液滴化が完了し所定の液滴が形成された後にその液滴が燃焼するように、制御するためである。これにより液滴の粒度分布が細かくかつシャープとなり、結果として中空体の粒子径分布も細かくかつシャープとなり、軽量な中空体を高収率で得ることができる。

【 0 0 4 2 】

液滴の第 2 の生成方法は、スラリーに 1 ~ 8 MP a の圧力を印加して噴霧し、液滴とする方法である。この圧力が 1 MP a 未満では、微小中空ガラス球状体の粒子径が大きくなりすぎ、目標とする粒子径のものが得られにくくなる。この圧力が 8 MP a を超えると、燃焼が不安定となり失火しやすくなったり、加圧のための設備や動力が過大となるために、工業的に実施するには不都合となる。

【 0 0 4 3 】

生成した液滴には目的とする組成のガラス調合原料が含有される。この液滴の大きさは、大きすぎると燃焼が不安定となったり、大粒子が生成したり、燃焼や加熱途中で爆裂したりして過剰に微粉となり好ましくない。所定粒度に粉碎された原料粉末に対し造粒物の粒度があまりに小さすぎると、得られるガラス組成が均一になりにくくなり、微小中空ガラス球状体の収率が低下するので好ましくない。好ましい液滴の大きさは $0.1 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲である。

【 0 0 4 4 】

かかる液滴は、加熱することによりガラス調合原料が溶融されガラス化し、さらにガラス中の発泡成分がガス化し微小中空ガラス球状体が形成される。加熱手段としては、燃焼加熱、電気加熱、誘導加熱等任意のものが使用できる。加熱温度は、ガラス調合原料のガラス化する温度に依存する。具体的には、 $300 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲である。本発明においては、最も好適な手段として、スラリーの液体成分が可燃性液体であるので、これの燃焼により発熱させてガラスの溶融と発泡を行う。

【 0 0 4 5 】

形成された微小中空ガラス球状体は、サイクロン、バグフィルター、スクラバーや充填塔を用いた方法など、公知の方法により回収される。次に、回収粉体中の未発泡品を除去し発泡品のみを、水による浮選分離法により回収する。低密度の発泡品を選別する場合には、比重の軽いアルコール等で浮選する方法が有効である。

【 0 0 4 6 】

また、表面の平滑性を要求される用途や複合材料の厚さを規制される用途に適応するために、最大粒子径が $30 \mu\text{m}$ 未満とすることが必要であり、回収粉末の粒度特性から、必要に応じて分級処理を行う。分級処理方法としては特に限定されないが、風力式分級機や篩い分け装置等を用いる方法が好ましい。

【 0 0 4 7 】

本浮選工程では、前述の本発明の製造方法において、加熱発泡した微小中空ガラス球状体を、水中に分散し、さらに遠心力により密度が 1.0 g/cm^3 より

大きな粒子を分離除去することが、平均粒子密度が 1.0 g/cm^3 より軽量な製品を得るために極めて有効であり、生産能力を向上させることもできる。

【0048】

これは微小径になるほど、破孔した中空体の除去が、単に水に混合して静置するのみでは、困難となるためである。すなわち、中空体の破砕片は水に分散しさえすれば、沈降し分離できるが、破孔した中空体では微小径となるほど内部に水が入りにくくなり分離し難くなるためと考えられる。

【0049】

さらに、生成した中空体を予め減圧脱気した後に水中に分散するか、水中に分散後に減圧脱気して、その後、遠心力により密度が 1.0 g/cm^3 より大きな粒子を分離除去すると、同様の理由により、より完全に破孔した不良中空体を除去できて、製品の軽量化がより容易となる。

【0050】

本発明によれば、アルカリ金属を含有しないまたはほとんど含有しないアルミノシリケートガラス組成からなり、かつ平均粒子径が $15 \mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以下、および平均粒子密度が $0.1 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ の粒径の揃った微小中空ガラス球状体が得られるが、これは、微粉碎したアルミノシリケートガラス原料をビルドアップする製法であることと、スラリーの噴霧によるために、液滴の大きさが揃いやすく、1滴の液滴が1個の微小中空ガラス球状体を形成し、その液滴が各々燃焼して燃焼ガスを発生するため、各々の粒子の凝集が防止されるためと考えられる。また、該微小中空ガラス球状体は、アルカリ金属を含有しない、またはほとんど含有しないガラス組成からなるので、樹脂との接着性が良好である。

【0051】

【実施例】

【例1】（実施例）

二酸化ケイ素 58.0 g 、硫酸アルミニウム 57.6 g 、ホウ酸 14.4 g 、炭酸マグネシウム 6.3 g 、炭酸カルシウム 6.5 g 、炭酸ストロンチウム 10.8 g 、分散剤（花王社製ホモゲノール L-1820、以下同じ） 7.7 g を灯

油 500 g 中に混合した後、媒体攪拌ミルを使用して湿式粉碎することでガラス調合原料のスラリーを得た。

【0052】

使用した媒体攪拌ミルの内容積は 1400 cm^3 であり、材質はジルコニア製のものを使用した。ビーズとして平均径 0.65 mm のジルコニア製のビーズを 1120 cm^3 入れて使用した。運転条件は攪拌回転数を 2500 rpm とし、30分間湿式粉碎した。得られたガラス調合原料のスラリーからガラス調合原料粒子を回収し、レーザー散乱式粒度測定装置（日機装社製マイクロトラック HRA モデル 9320-X100、以下同じ）を用いて、体積基準の平均粒子径を測定したところ、 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0053】

得られたガラス調合原料の灯油スラリーを二流体ノズルを用いて液滴化し、液滴に火炎を近づけ燃焼を行い、ガラス化するとともに微小中空ガラス球状体を製造した。二流体ノズルに使用する噴霧ガスとしては空気を使用し、その圧力は 0.4 MPa であり、そのとき形成された液滴の大きさは約 $12\text{ }\mu\text{m}$ であった。また燃焼時の燃焼空気量は理論空気量の 1.25 倍量を使用し、燃焼温度は約 1550°C であった。

【0054】

得られた粒子は、バグフィルターで回収し、その形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれも真球状であった。回収粉体の粒度をレーザー散乱式粒度測定装置を用いて測定したところ、平均粒子径は $7.1\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径は約 $17\text{ }\mu\text{m}$ であった。最大粒子径については、走査型電子顕微鏡観察による方法でも確認したが、約 $16.5\text{ }\mu\text{m}$ とほぼ合致していた。

【0055】

また乾式自動密度計（島津製作所製アキュピック 1330、以下同じ）で測定した粒子密度は 0.92 g/cm^3 であった。静水圧による体積基準での 10% 体積減少時の破壊強度は 75 MPa であった。得られた粒子は、X線回折測定の結果、ガラス質であり、微小中空ガラス球状体であることが確認された。化学分析法および ICP 法によりガラス組成を分析したところ、以下の組成であった。

SiO_2	60.5%、
Al_2O_3	17.9%、
B_2O_3	6.7%、
MgO	3.2%、
CaO	3.8%、
SrO	7.9%。

【0056】

ついで、エポキシ樹脂としてエピコート152（油化シェル社製、エポキシ当量175、以下同じ）100質量部に、テトラヒドロ無水フタル酸85質量部、イミダゾール系硬化剤1質量部を溶解したものに、上記微小中空ガラス球状体からなるフィラーを30質量部配合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、注型法によりエポキシ樹脂硬化物を作成し、20cm角、3mm厚のシート状に切り出し試験片とした。

【0057】

得られたシートの両面に導電性ペーストを塗布し、誘電率および誘電正接を日本工業規格（JIS K6911、以下同じ）に準拠して測定したところ、周波数1MHzの条件で、誘電率は2.80、誘電正接は0.011であった。さらに、絶縁抵抗を日本工業規格（JIS K6911、以下同じ）に準拠して測定したところ $9.3 \times 10^{14} \Omega$ であった。また、微小中空ガラス球状体を配合していないエポキシ樹脂のみについて、同様の方法で測定したところ、誘電率は3.23、誘電正接は0.014、絶縁抵抗は $1.8 \times 10^{14} \Omega$ であった。

【0058】

【例2】（実施例）

二酸化ケイ素118.1g、Ca置換型4Aゼオライト（ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ）121.0g、ホウ酸30.1g、炭酸マグネシウム13.2g、炭酸ストロンチウム18.7g、炭酸バリウム16.9g、分散剤11.6gを混合しガラス調合原料を作成し、これをボールミルを使用して湿式粉碎し、ガラス調合原料のスラリーを得た。

【0059】

使用したボールミルは内容積 5000 cm^3 で、 $10\sim 15\text{ mm}\phi$ のアルミナ製のボールを 2500 cm^3 程度入れて使用した。その中に、前記ガラス調合原料と灯油 1500 g を入れ、 100 rpm にて20時間湿式粉碎しガラス調合原料のスラリーを得た。得られたガラス調合原料のスラリーからガラス調合原料粒子を回収し、レーザー散乱式粒度測定装置を用いて、体積基準の平均粒子径を測定したところ、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0060】

得られたガラス調合原料の灯油スラリーを二流体ノズルを用いて液滴化し、液滴に火炎を近づけ燃焼を行い、ガラス化するとともに微小中空ガラス球状体を製造した。二流体ノズルに使用する噴霧ガスとしては空気を使用し、その圧力は 0.35 MPa であり、そのとき形成された液滴の大きさは約 $14\text{ }\mu\text{m}$ であった。また燃焼時の燃焼空気量は理論空気量の 1.4 倍量を使用し、燃焼温度は約 1400°C であった。

【0061】

得られた粒子は、バグフィルターにて回収後、水に混合してスラリー化し、遠心分離装置を用いて真密度 1.0 g/cm^3 未満の水浮上粒子を回収し、さらに該浮上粒子をポリエステル製 $25\text{ }\mu\text{m}$ の網をセットした湿式振動篩（ダルトン社製、以下同じ）で分級し、篩下品を回収した。さらに、これを減圧濾過器で固形物を分離した後 120°C で乾燥して、篩下粉体を得た。該篩下粉体の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれも真球状であった。

【0062】

篩下粉体の粒度をレーザー散乱式粒度測定装置で測定したところ、平均粒子径は $9.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。最大粒子径については、走査型電子顕微鏡観察による方法で確認したところ、約 $24\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、乾式自動密度計で測定した粒子密度は 0.58 g/cm^3 であった。静水圧による体積基準での 10% 体積減少時の破壊強度は 55 MPa であった。得られた粒子は、X線回折測定の結果、ガラス質であり、微小中空ガラス球状体であることが確認された。化学分析法およびICP法によりガラス組成を分析したところ、以下の組成であった。

SiO_2 60.7%

Al_2O_3	13.1%
B_2O_3	6.4%
MgO	2.4%
CaO	7.2%
SrO	5.1%
BaO	5.1%

【0063】

ついで、エポキシ樹脂（エピコート152）100質量部に、テトラヒドロ無水フタル酸85質量部、イミダゾール系硬化剤1質量部を溶解したものに、上記微小中空ガラス球状体からなるフィラーを19質量部配合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、注型法によりエポキシ樹脂硬化物を作成し、20cm角、3mm厚のシート状に切り出し試験片とした。

【0064】

得られたシートの両面に導電性ペーストを塗布し、誘電率および誘電正接を日本工業規格に準拠して測定したところ、周波数1MHzの条件で、誘電率は2.65、誘電正接は0.011であった。さらに、絶縁抵抗を日本工業規格に準拠して測定したところ8.5×10¹⁴Ωであった。また、微小中空ガラス球状体を配合していないエポキシ樹脂のみについて、同様の方法で測定したところ、誘電率は3.23、誘電正接は0.014、絶縁抵抗は1.9×10¹⁴Ωであった。

【0065】

【例3】（実施例）

予め原料を溶解し、微粉碎して得た平均粒子径約10μmのガラスカレット（組成： SiO_2 が59.5%、 Al_2O_3 が17.6%、 B_2O_3 が8.3%、 MgO が3.1%、 CaO が3.7%、 SrO が7.8%）139.6g、硫酸マグネシウム14.0g、分散剤7.7gを灯油500g中に混合した後、媒体攪拌ミルを使用して湿式粉碎することでガラス調合原料のスラリーを得た。

【0066】

使用した媒体攪拌ミルの内容積は1400cm³であり、材質はジルコニア製のものを使用した。ビーズとして平均径0.65mmφのジルコニア製のビーズ

を 1120 cm^3 入れて使用した。運転条件は攪拌回転数を 2500 rpm とし、60分間湿式粉碎した。得られたガラス調合原料のスラリーからガラス調合原料粒子を回収し、レーザー散乱式粒度測定装置を用いて、体積基準の平均粒子径を測定したところ、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0067】

得られたガラス調合原料の灯油スラリーを二流体ノズルを用いて液滴化し、液滴に火炎を近づけ燃焼を行い、ガラス化するとともに微小中空ガラス球状体を製造した。二流体ノズルに使用する噴霧ガスとしては空気を使用し、その圧力は 0.4 MPa であり、そのとき形成された液滴の大きさは約 $13\text{ }\mu\text{m}$ であった。また燃焼時の燃焼空気量は理論空気量の 1.7 倍量を使用し、燃焼温度は約 1250°C であった。

【0068】

得られた粒子は、バグフィルターで回収し、その形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれも真球状であった。回収粉体の粒度をレーザー散乱式粒度測定装置を用いて測定したところ、平均粒子径は $7.2\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径は約 $18.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。最大粒子径については、走査型電子顕微鏡観察による方法でも確認したが、約 $19\text{ }\mu\text{m}$ とほぼ合致していた。

【0069】

また乾式自動密度計で測定した粒子密度は 1.36 g/cm^3 であった。静水圧による体積基準での 10% 体積減少時の破壊強度は 85 MPa であった。得られた粒子は、X線回折測定の結果、ガラス質であり、微小中空ガラス球状体であることが確認された。化学分析法および ICP 法によりガラス組成を分析したところ、以下の組成であった。

SiO_2	59.5%、
Al_2O_3	17.6%、
B_2O_3	6.6%、
MgO	4.8%、
CaO	3.7%、
SrO	7.8%。

【0070】

ついで、エポキシ樹脂（エピコート152）100質量部に、テトラヒドロ無水フタル酸85質量部、イミダゾール系硬化剤1質量部を溶解したものに、上記微小中空ガラス球状体からなるフィラーを40質量部配合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、注型法によりエポキシ樹脂硬化物を作成し、20cm角、3mm厚のシート状に切り出し試験片とした。

【0071】

得られたシートの両面に導電性ペーストを塗布し、誘電率および誘電正接を日本工業規格に準拠して測定したところ、周波数1MHzの条件で、誘電率は2.95、誘電正接は0.012であった。さらに、絶縁抵抗を日本工業規格に準拠して測定したところ $9 \times 10^{14} \Omega$ であった。また、微小中空ガラス球状体を配合していないエポキシ樹脂のみについて、同様の方法で測定したところ、誘電率は3.23、誘電正接は0.014、絶縁抵抗は $1.8 \times 10^{14} \Omega$ であった。

【0072】

〔例4〕（比較例）

二酸化ケイ素85.0g、炭酸カルシウム22.5g、ホウ酸18.2g、第二リン酸カルシウム5.0g、炭酸リチウム2.0g、硫酸ナトリウム6.7g、ホウ砂14.2g、分散剤7.7gを混合しガラス調合原料を作成し、これをボールミルを使用して湿式粉碎し、ガラス調合原料のスラリーを得た。

【0073】

使用したボールミルの内容積は 5000 cm^3 で、10～15mmφのアルミナ製のボールを 2500 cm^3 程度入れて使用した。その中に、前記ガラス調合原料と灯油1500gを入れ、100rpmにて20時間湿式粉碎しガラス調合原料のスラリーを得た。得られたガラス調合原料のスラリーからガラス調合原料粒子を回収し、レーザー散乱式粒度測定装置を用いて、体積基準の平均粒子径を測定したところ、 $1.4 \mu\text{m}$ であった。

【0074】

得られたガラス調合原料の灯油スラリーを二流体ノズルを用いて液滴化し、液滴に火炎を近づけ燃焼を行い、ガラス化するとともに微小中空ガラス球状体を製

造した。二流体ノズルに使用する噴霧ガスとしては空気を使用し、その圧力は0.4 MPaであり、そのとき形成された液滴の大きさは約 $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。また燃焼時の燃焼空気量は理論空気量の1.4倍量を使用し、燃焼温度は約 1400°C であった。

【0075】

得られた粒子は、バグフィルターにて回収後、水に混合してスラリー化し、遠心分離装置を用いて真密度 1.0 g/cm^3 未満の水浮上粒子を回収し、さらに該浮上粒子をポリエステル製 $25\text{ }\mu\text{m}$ の網をセットした湿式振動篩で分級し、篩下品を回収した。さらに、これを減圧濾過器で固形物を分離した後 120°C で乾燥して、篩下粉体を得た。該篩下粉体の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれも真球状であった。

【0076】

篩下粉体の粒度をレーザー散乱式粒度測定装置で測定したところ、平均粒子径は $9.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。最大粒子径については、走査型電子顕微鏡観察による方法で確認したところ、約 $25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0077】

また、乾式自動密度計で測定した粒子密度は 0.49 g/cm^3 であった。静水圧による体積基準での10%体積減少時の破壊強度は30 MPaであった。得られた粒子は、X線回折測定の結果、ガラス質であり、微小中空ガラス球状体であることが確認された。化学分析法、ICP法および原子吸光法によりガラス組成を分析したところ、以下の組成であった。

SiO_2 71.7%、

B_2O_3 10.4%、

CaO 10.6%、

Na_2O 4.2%、

Li_2O 0.7%、

P_2O_5 2.4%。

【0078】

ついで、エポキシ樹脂（エピコート152）100質量部に、テトラヒドロ無

水フタル酸 8 5 質量部、イミダゾール系硬化剤 1 質量部を溶解したものに、上記微小中空ガラス球状体からなるフィラーを 1 9 質量部配合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、注型法によりエポキシ樹脂硬化物を作成し、2 0 c m 角、3 m m 厚のシート状に切り出し試験片とした。

【 0 0 7 9 】

得られたシートの両面に導電性ペーストを塗布し、誘電率および誘電正接を日本工業規格に準拠して測定したところ、周波数 1 M H z の条件で、誘電率は 2 . 9 2、誘電正接は 0 . 0 1 1 であった。さらに、絶縁抵抗を日本工業規格に準拠して測定したところ $8 \times 1 0^{12} \Omega$ で、著しく絶縁性が低下していた。また、微小中空ガラス球状体を配合していないエポキシ樹脂のみについて、同様の方法で測定したところ、誘電率は 3 . 2 3、誘電正接は 0 . 0 1 4、絶縁抵抗は $1 . 8 \times 1 0^{14} \Omega$ であった。

【 0 0 8 0 】

【発明の効果】

本発明の中空ガラス球状体は、粒子が微小径かつ低密度であり、複合材料の充填材として使用されるとき、表面の平滑性を要求される用途や、低誘電率化用途などを含めて複合材料の厚さを規制される用途に対しても極めて好適に使用でき、使用目的に応じた十分な軽量化効果や断熱効果および低誘電率化効果等が得られる。

【 0 0 8 1 】

また、組成的にはアルカリ金属を含有しないか、ほとんど含有しないアルミノシリケートガラス組成からなるため、耐熱性が高く、化学的耐久性に優れるとともに樹脂との接着性も良好である。

【 0 0 8 2 】

したがって、車の外装板用 S M C などの特に樹脂フィラーとして、また多層基板用の層間絶縁層材料やレジスト材料用フィラーとして極めて優れており、さらに、セメント、モルタル、合成木材、アルミニウムやマグネシウムなどの低融点の金属や合金および塗料等の軽量化フィラー、建材やラテックスの断熱軽量化フィラー、爆薬の増感用フィラー、電気絶縁層フィラー、防音フィラー、化粧品フ

イラー、濾過材、ブラストメディアおよびスペーサー等さまざまな分野、用途に極めて好適に使用できる。

また、製法としては、これらの微小中空ガラス球状体を従来の原料から得られる方法と比較しても効率よくかつ工業的に製造できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微小径かつ低密度であるアルカリ溶出のない中空アルミノシリケートガラス球状体の効率的な提供。

【解決手段】 アルカリ成分を含まないアルミノシリケートガラス調合原料を湿式粉砕して得られたスラリーの液滴を加熱して、平均粒子径が $15\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下、平均粒子密度が $0.1\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ である微小中空ガラス球状体を得る。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社